

⑫ 公開特許公報 (A) 平4-2096

⑬ Int. Cl. 5

H 05 B 33/14
C 09 K 11/06
H 05 B 33/10

識別記号

府内整理番号

Z

8815-3K
7043-4H
8815-3K

⑭ 公開 平成4年(1992)1月7日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 塗布型有機電界発光素子

⑯ 特願 平2-275298

⑯ 出願 平2(1990)10月16日

優先権主張 ⑯ 平1(1989)10月20日 ⑯ 日本 (JP) ⑯ 特願 平1-271535

⑯ 平2(1990)3月16日 ⑯ 日本 (JP) ⑯ 特願 平2-64259

⑰ 発明者 森 吉彦 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑰ 発明者 青柳 千恵子 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑰ 出願人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

⑰ 代理人 弁理士 渡辺 一雄

明細書

1. 発明の名称

塗布型有機電界発光素子

2. 特許請求の範囲

- 陽極と陰極の間に2層以上の有機物からなる層を有し、その少なくとも1層が発光物質を含む層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において該有機層が有機層形成成分を溶媒に溶解もしくは分散せしめた溶液から塗布、乾燥によって形成されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- 該発光層が電子輸送性化合物を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、くわしくは電気信号に応じて発光する素子に関するものである。

〔従来の技術〕

有機エレクトロルミネッセンス素子は、有機発光体を対向電極で挟んで構成されており、一方の電極からは電子が注入され、もう一方の電極からは正孔が注入される。注入された電子と正孔が、発光層内で再結合するときに発光するものである。

このような素子には、発光体としては、例えば単結晶アントラゼンのような単結晶物質が用いられたが、単結晶物質では製造費が高く、機械的強度の点からも問題が多い。さらに厚さを薄くすることが容易でなく、1μm程度の単結晶では発光は微弱であり、また、100ボルト以上の駆動電圧がしばしば必要であり、実用の域に達していない。

そこで例えばアントラゼンの1μm以下の膜を得ようとする試みが蒸着法〔「シン・ソリッド・フィルムス (Thin Solid Films) 94巻 171頁 1982年発行」〕により試みられている。

ところが、十分な性能を得るには、厳しく管理された製膜条件の下で、数千オングストロームの薄膜を形成する必要があり、さらに発光層が精度よい薄膜として形成されているものの、キャリア

ーである正孔あるいは電子の密度が非常に小さく、キャリアーの移動や再結合などによる機能分子の励起確率が低いため、効率のよい発光が得られず、特に、消費電力や輝度の点で満足できるものとなっていないのが現状である。

さらに、陽極と発光層の間に正孔注入輸送層を設けキャリアーである正孔の密度をあげることにより高い発光効率が得られることが特開昭57-51781号公報、特開昭59-194393号公報によって知られている。しかしながらこれらは正孔注入輸送層としてポルフィリン系化合物、あるいはトリフェニルアミン誘導体の蒸着膜を用いており、生産性が劣るのが欠点である。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明はこれらの問題を解決して、高効率のエレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

すなわち、本発明は、低電圧、低電流密度でも発光効率が良好で、充分高い輝度が得られ、さらには溶液からの塗布により製造できるため、安価で

かつ製造容易な有機エレクトロルミネッセンス素子を提供せんとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは有機層からなる正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子注入層について鋭意検討した結果、溶液からの塗布により形成された有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子が高い発光効率を有し、安価に製造できるを見いだし本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、陽極と陰極の間に2層以上の有機物からなる層(有機層)を有し、少なくとも1層が蛍光物質を含む層(発光層)を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機層が有機層形成成分を溶媒に溶解もしくは分散せしめた溶液から塗布、乾燥によって形成されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子、及び該発光層が電子輸送性化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明は、陽極と陰極の間に2層以上の有機物からなる層(有機層)を有し、少なくとも1層が蛍光物質を含む層(発光層)を有する有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。すなわち、陽極上に順次正孔注入輸送層、発光層、陰極を有する有機エレクトロルミネッセンス素子、あるいは必要に応じて陽極と正孔注入輸送層の間に正孔注入層を、発光層と陰極の間に正孔阻止層や電子注入層を設けた有機エレクトロルミネッセンス素子において、有機層が有機層形成成分を溶媒に溶解もしくは分散せしめた溶液から塗布、乾燥によって形成されたとき、高い発光効率と充分な輝度が得られるという発見に基づいており、さらには発光層へ電子輸送性化合物を混合することにより駆動電圧が大幅に低減するとともに最高輝度が向上するという発見に基づいている。

有機エレクトロルミネッセンス素子において、正孔注入輸送層は、陽極からの正孔を発光領域まで効率よく注入輸送する層であり、発光層は陽極から注入輸送された正孔と陰極から注入輸送され

た電子が再結合する際に発光する層であり、高い発光効率と充分な輝度を得るためにには、正孔や電子の注入層あるいはそれらの移動層などの各機能層を明確に機能分離し且つ均一な膜にするために少なくとも1層は蒸着などの薄膜形成手段を用いるのが今までの常識であり、溶液からの塗布法の組み合せのみで高い発光効率と充分な輝度を有する有機エレクトロルミネッセンス素子が得られることはまったく想像できないことであった。この塗布法による効果の発現原因については不明であるが、塗布、乾燥工程中に各機能層がより好ましい高次構造に変化し、またそれぞれの各機能層間の接合状態も塗布乾燥中に好適な状態へ変化していくため、発光に必要な電荷の移動・注入効率、再結合からの発光効率などを高めるためであろうと推定できる。

発光層への電子輸送性化合物混合の効果の発現機構は明らかではないが、電子輸送性化合物の混合により、発光層への電子注入および発光層内に於ける電子移動が効率よく行われるためであろう

と推定できる。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、液晶ディスプレイのバックライトや複写機用除電光源などの画発光光源、各種の車載用ディスプレイ、ラップトップパソコンやファミリーパソコン用フラットディスプレイ等各種の表示素子、ビデオカメラのファインダー、自転車用方向指示機やテールランプ、腕時計文字盤用ライト、玩具用発光素子、道路工事用夜間表示灯など通常の発光素子が用いられる用途に用いることができる。

本発明の、有機層を溶液から塗布により形成することにより高い発光効率と充分な輝度が得られることは驚きに値することができるが、塗布形成された有機層の上にさらに有機層を塗布形成する際に、下層が実質的に溶解あるいは溶出しない事が重要である。そのためには、上層を塗布形成する際の溶剤が下層を溶解しないか、あるいは実質的に溶解しないような条件で塗布形成する、あるいは下層を熱硬化などの手段により溶剤不溶性にする必要があり、そのような材料、溶剤、条件を組

み合わせることが必要となる。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の有機層を塗布により形成するには、たとえばキャスティング法、プレードコート法、浸漬塗工法、スピンドルコート法、スプレイコート法、ロール塗工法などの通常の塗工法により行うことができ、陽極、正孔注入輸送層、発光層、陰極の順に設けても良いし、その逆の順序でもよい。

陽極としては透明絶縁性支持体上に形成された透明あるいは不透明な導電性物質が用いられるが、陰極が不透明な場合には陽極が透明である必要がある。好ましい例としては、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)等の導電性酸化物あるいは金、銀、クロムなどの金属、よう化銅、硫酸銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリビロール、ポリアニリン等の導電性ポリマーなどを挙げることができる。

陰極として好ましいのは例えばインジウム、銀、金、銅、錫、アルミニウム、鉛、マグネシウム、ランタン、ユーロビウム、イッテルビウムなどの

金属や希土類単体、あるいはこれらを複合して形成した半透明または不透明電極が挙げられる。

本発明では、陽極と陰極の間に、少なくとも2つの層が設けられるがこの少なくとも2つの層とは正孔注入輸送層および発光層である。

正孔注入輸送層は、正孔輸送性化合物を溶解もしくは分散せしめた溶液から形成されるものであるが、正孔輸送性化合物とはイオン化ポテンシャルが8eVより小さく $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 以上の化合物であり、それが高分子重合体である場合には単体で、低分子化合物である場合には高分子接着剤中に溶解、分散させた形で用いられる。高分子重合体の好ましい例は、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリ(3, 6-ジプロム-N-ビニルカルバゾール)、2, 6-ジメトキシ-9, 10-ジヒドロキシアントラセンとジカルボン酸クロリドから得られたポリエステル、3, 3'-ジアミノベンジンと3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアンハイドライドから得られる縮合ポリマー、ポリ((N-フ

ェニル)ベンゾイミダゾール)類、ポリ(ベンゾオキサゾール)類、トリフェニルアミンとジカルボン酸クロリドから得られる縮合ポリマー、ポリフェニル(メチル)シランなどの、主鎖あるいは側鎖に正孔輸送性基を含む高分子重合体などである。また、低分子化合物の好ましい例としては、2, 6, 8, 10-テトライソプロポキシアントラセンのようなアントラセン誘導体、2, 5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールなどのオキサジアゾール類、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミンなどのトリフェニルアミン誘導体、N-エチルカルバゾール、N-イソプロピルカルバゾール、N-フェニルカルバゾールなどの三級アミン類、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)-2-ビラブリンなどのビラブリン誘導体、4-(ジエチルアミノ)スチリル-2-アントラセンなどのスチリル化合物、p-ジエチルアミノベンゾアルデヒド-(ジフェニルヒドロゾン)などのヒドロゾン系化合物、ビス(4-ジメチル

アミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタンなど
のトリフェニルメタン誘導体、あるいはスチルベ
ン系化合物、エナミン系化合物、金属あるいは無
金属フタロシアニン類、ポルフィリン系化合物な
どである。

これら正孔輸送性化合物は一つだけ用いても
よいし、あるいは2つ以上を組み合わせて用いて
もよい。

高分子接着剤としては、ポリ塩化ビニル、ポリ
カーボネート、ポリスチレン、ポリ(N-ビニルカ
ルバゾール)、ポリメチルメタクリレート、ポリ
ブチルメタクリレート、ポリエチル、ポリスル
ファン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジ
エン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹
脂、ポリサルファン、ポリアミド、エチルセルロ
ース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂
等の溶剤可溶性樹脂、およびフェノール樹脂、キ
シレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹
脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エ
ボキシ樹脂、シリコーン樹脂等の硬化性樹脂を用

いることができる。

正孔注入輸送層は、必ずしも1層である必要は
なく必要であれば2層以上に層積してもよい。厚
さはビンホールを生じない程度に薄いほうが好ま
しく、通常1ミクロン以下の厚みで用いられる。

次に、発光層は正孔注入輸送層と陰極の間に設
ける層であり、発光剤としての蛍光物質を含む層
である。発光層は高い発光量子効率を有する発光
剤単体あるいはこれらを高分子接着剤中に溶解・
分散させた形で形成させ、また、必要に応じて電子
輸送性化合物を混合する。

発光剤は、色素レーザー用の色素、蛍光増白剤、
あるいは紫外線照射により蛍光を示す蛍光物質の
中から任意に用いることができるが、希薄溶液中
での蛍光量子収率が10パーセント以上のものが好
ましい。10パーセント以下ではエレクトロルミネ
ッセンス素子としたときに高い発光効率が得られ
ない。

このような好ましい発光剤の低分子化合物の例
としては、芳香族化合物、たとえばアントラゼン、

ナフタレン、フェナントレン、ビレン、クリセン、
ペリレン、コロネン、3, 4-ベンゾフルオランス
レン、1, 2-ベンゾアンスラセン、2, 3-ベンゾフ
ルオレン、1, 12-ベンゾペリレン、3, 4-ベンゾ
ビレン、4, 5-ベンゾビレン、9, 10-ビス(4-メト
キシフェニル)アンスラセン、1-クロロ-9, 10-ジ
フェニルアンスラセン、クリセン、4, 5-メチレ
ンフェナントレン、デカサイクレン、1, 2-3, 4-
ジベンゾアンスラセン、1, 2-5, 6-ジベンゾアン
スラセン、ペリフランスレン、4, 7-ジフェニル
-1, 10-フェナヌスロリン、フルオランスレン、
3-メチルコランスレン、ルブレン、トリフェニレ
ンなどの結合多環芳香族化合物、例えば特開平2-
189890に示されるようなペリレン誘導体および6-
プロピオニル-2-ジメチルアミノナフタレン、特
開平1-74988に示されるようなナフタレン誘導体
などの結合多環芳香族化合物の誘導体を基けるこ
とができる。

さらには、例えば以下のような蛍光性クマリン
染料が挙げられる。

7-ヒドロキシ-4-メチルクマリン、7-ジエチルア
ミノ-4-メチルクマリン、7-ジメチルアミノシク
ロベンタ(c)-クマリン、1, 2, 4, 5, 3H, 6H,
10H-テトラヒドロ-8-メチル(1)ベンゾピラノ
[9, 9a, 1-gh]キノリジン-10-オン、7-アミノ
-4-トリフルオロメチルクマリン、1, 2, 4, 5,
3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-9-シアノ(1)ベンゾ
ピラノ[9, 9a, 1-gh]キノリジン-10-オン、
1, 2, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-9-カル
ボ-t-ブトキシ(1)ベンゾピラノ[9, 9a, 1-gh]
キノリジン-10-オン、7-エチルアミノ-8-メチル
-4-トリフルオロメチルクマリン、1, 2, 4, 5,
3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-9-カルボエトキシ
(1)ベンゾピラノ[9, 9a, 1-gh]キノリジン
-10-オン、7-ジエチルアミノ-3-(1-メチルベンゾ
イミダブリル)クマリン、7-ジメチルアミノ-4-
トリフルオロメチルクマリン、1, 2, 4, 5, 3H,
6H, 10H-テトラヒドロ-9-カルボキシ(1)ベン
ゾピラノ[9, 9a, 1-gh]キノリジン-10-オン、
1, 2, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-9-アセ

チル〔1〕ベンゾピラノ〔9, 9a, 1-gh〕キノリジン-10-オン、3-(2-ベンズイミダゾリル)-7-N,N-ジエチルアミノクマリン、1, 2, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-8-トリフルオロメチル〔1〕ベンゾピラノ〔9, 9a, 1-gh〕キノリジン-10-オン、3-(2-ベンズチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-9-(トリフルオロメチル)-1H, 5H, 11H-〔1〕ベンゾピラノ〔6, 7, 8-ij〕キノリジン-11-オン、7-アミノ-4-メチルクマリン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、などである。

他の好ましい低分子発光剤の例としては、キサンテン染料がある。キサンテン染料のうち好ましい一つの例は、以下に例示するようなローダミン染料である。

ローダミンB、ローダミン6G、ローダミン6Gパークロレート、ローダミン19パークロレート、ローダミン101内部塗、ローダミン110、ローダミン

116パークロレート、ローダミン123、スルフォローダミンB、スルフォローダミン101、などである。

キサンテン染料のうち好ましいもう一つの例は、フルオレセイン、2', 7' -ジクロロフルオレセインのようなフルオレセイン染料である。

他の好ましい低分子発光剤の例は、以下に例示するようなスチリル色素である。

2-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンゾオキサゾール、4-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-6-エトキシキノリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ナフト〔1, 2-d〕オキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-3, 3' -ジメチル-3H-インドール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ナフト〔1, 2-d〕チアゾール、4-ジシアノメチレン-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-2-メチル-4H-ビラン、

その他の好ましい低分子発光剤の例としては、ポリメチン系、オキサジン系、キサンテン系、シ

アニン系などの色素類、芳香族アミン、芳香族イミンの誘導体、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン、1-(9-アントラセニル)-4-フェニル-1, 3-ブタジエン、1-(4-キノリル)-4-(p-ジメチルアミノ)フェニル-1, 3-ブタジエンなどのブタジエン誘導体、アクリジンの誘導体、4, 4'-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベンなどのスチルベンの誘導体、1, 3-イソペニシップランなどのイソベンシップランの誘導体、特願平1-62270に示されている1, 3-ジビレニルブロバンなどのエキサイマーあるいはエキサイブレックス発光を示す化合物、7-(p-メキシベンジルアミノ)-4-ニトロベンゾオキサジアールなどのベンゾオキサジアゾール誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、ベンゾイミダゾール、チアゾール誘導体などの蛍光増白剤、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体、ルテニウム錯体、希土類錯体、ベンゾイルトリフルオロアセトン、フロイルトリフルオロアセトン、ヘキサフルオロアセトンのユーロビウム錯体に代表されるよ

うな蛍光性の金属錯体、希土類錯体、あるいはビコリン酸テルビウムなどの希土類塩などをあげることができる。また高分子発光剤の例としては、前記低分子発光剤を主鎖、側鎖、あるいは末端に含む高分子化合物を挙げることができる。

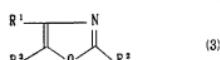
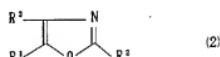
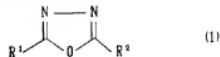
高分子結合剤としては、正孔注入輸送層に用いられる結合剤と同様の樹脂の中から選択することができる。結合剤の使用量は特に制限はないが発光剤1重量部に対し1000重量部以下が好ましい。結合剤が1000重量部以上では発光剤の量が少なくなり発光効率が低下する。

発光層に用いられる電子輸送性化合物とは陰極から注入される電子を発光中心である発光剤の所まで輸送し、さらに発光剤に電子を与えるものである。このような機能を有する化合物は電子親和力が0.1eV以上の化合物が好ましく、さらにその電子親和力が発光剤の電子親和力と同じか、小さい方が好ましい。電子輸送性化合物としては低分子化合物でも高分子重合体でも用いることができ、たとえば以下のようない化合物を挙げることができ

る。低分子化合物の好ましい例としてはアミノ基またはその誘導体を有するトリフェニルメタン、ジフェニルメタン、キサンテン、アクリジン、アジン、チアジン、チアゾール、オキサジン、アゾなどの各種染料及び顔料、フラバントロンなどのインダンスレン系染料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、シアニン色素、2, 4, 7-トリニトロフルオレン、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレンなどを有する電子受容体、環上に電子吸引性置換基を有する金属、無金属フタロシアニン類、環上にピリジル基、キノリル基、キノキサリル基などを有するボルフィリン類、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体、1, 4-ジフェニルブタジエン、1, 1, 4, 4, 4-テトラフェニルブタジエンなどのジアリールブタジエン類、4, 4' - ビス [5, 7- ジ (t-ペニチル)-2- ベンゾオキサリル] スチルベン、4, 4' - ビス (5-メチル-2- ベンゾオキサリル) スチルベン、トランス-スチルベンなどのスチルベン誘導体および2, 5-ビス [5, 7- ジ (t-ペニチル) -2- ベンゾオ

キサリル] - チオフェン、2, 5- ビス (5- (α, α- ジメチルベンジル) -2- ベンゾオキサリル] - チオフェン、2, 5- ビス (5, 7-ジ (t-ペニチル) -2- ベンゾオキサリル) - 3, 4- ジフェニルチオフェニンなどのチオフェン誘導体などを挙げることができる。

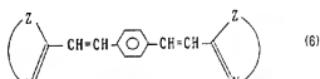
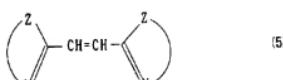
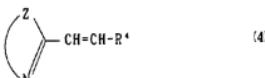
さらに他の例としては下記式(1)で示されるオキサジアゾール誘導体、式(2)および式(3)で示されるオキサゾール誘導体を挙げることができる。



(式中R¹、R²は同一または異なっていてもよく、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナヌスレニル基、ビレニル基、ビリ

ジル基、ピラゾリン基、キノリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、オキサジアゾリル基、オキサリル基、またはベンゾオキサリル基(これらは、水酸基、シアノ基、ハロゲン原子、C₁~C₆の直鎖状または分岐状のアルキル基、C₁~C₆のアルキルオキシ基、C₁~C₆のアルキルカルボニルオキシ基、C₁~C₆のアルケニルカルボニルオキシ基、C₁~C₆のシクロアルキルカルボニルオキシ基、C₁~C₆のシクロアルキル基、オキサリル基、またはチアゾリル基により置換されていてもよく、さらにはシアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、もしくはC₁~C₆の直鎖状または分岐状のアルキル基により置換されていてもよいフェニル基、フェノキシ基、ナフチル基、ナフチルオキシ基、アントリル基又はアントリルオキシ基により置換されていてもよい)を意味し、R³は、水素またはC₁~C₆のアルキル基を意味する。)

さらに他の例としては下記式(4)、式(5)および式(6)で示される化合物を挙げることができる。



(式中Zは、複素環中に5または6個の原子を含む複素環核、例えばベンゾチアゾール系の核(例えばベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5, 6-ジメチルベンゾチアゾール、5-t-ブチルベンゾチアゾール、5-ブロモベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、4' - メトキシ-5-フェニルベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、

6-メトキシベンゾチアゾール、5, 6-ジメトキシベンゾチアゾール、5, 6-ジオキシメチレンベンゾチアゾール、5-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ヒドロキシベンゾチアゾール、ジベンゾ(e, g)ベンゾチアゾールなど)、ナフトチアゾール系列の核(例えばナフト(2, 1-d)チアゾール、ナフト(1, 2-d)チアゾール、5-エチルナフト(1, 2-d)チアゾール、5-t-ブチルナフト(1, 2-d)チアゾール、5-フェニルナフト(1, 2-d)チアゾール、5-メトキシナフト(1, 2-d)チアゾール、5-エトキシナフト(1, 2-d)チアゾール、5-クロロナフト(1, 2-d)チアゾール、8-エチルナフト(2, 1-d)チアゾール、7-エチルナフト(2, 1-d)チアゾール、8-t-ブチルナフト(2, 1-d)チアゾール、7-t-ブチルナフト(2, 1-d)チアゾール、8-メトキシナフト(2, 1-d)チアゾール、7-メトキシナフト(2, 1-d)チアゾール、8-フェニルナフト(2, 1-d)チアゾール、7-フェニルナフト(2, 1-d)チアゾール、8-クロロナフト(2, 1-d)チアゾール、7-クロロナフト(2, 1-d)チアゾールなど)、ベンゾセレナゾール系列の核(例えばベンゾセレナゾール、5-メチルベンゾセレナゾール、6-メチルベンゾセレナゾール、5, 6-ジメチルベンゾセレナゾール、5-t-ブチルベンゾセレナゾール、5-ブロモベンゾセレナゾール、5-フェニルベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、6-メトキシベンゾセレナゾール、5, 6-ジメトキシベンゾセレナゾール、5-キノリン系列の核(例えばキノリン、6-メチ

ルなど)、チオナフテン(7, 6-d)チアゾール系列の核(例えば7-メトキシチオナフテン(7, 6-d)チアゾール)、ベンゾオキサゾール系列の核(例えばベンズオキサゾール、5-メチルベンズオキサゾール、6-メチルベンズオキサゾール、5-t-ブチルベンズオキサゾール、5-ブロモベンズオキサゾール、5-フェニルベンズオキサゾール、4'-メトキシ-5-フェニルベンズオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5, 6-ジメトキシベンゾオキサゾール、5, 6-ジオキシメチレンベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、6-ヒドロキシベンゾオキサゾール、ジベンゾ(e, g)ベンゾオキサゾールなど)、ナフトオキサゾール系列の核(例えばナフト(2, 1-d)オキサゾール、ナフト(1, 2-d)オキサゾール、5-エチルナフト(1, 2-d)オキサゾール、5-t-ブチルナフト(1, 2-d)オキサゾール、5-フェニルナフト(1, 2-d)オキサゾール、5-メトキシナフト(1, 2-d)オキサゾール、5-ブロモキサゾール、7-メトキシセレナゾール、6-ヒドロキシセレナゾール、ジベンゾ(e, g)ベンゾセレナゾールなど)、ナフトセレナゾール系列の核(例えばナフト(2, 1-d)セレナゾール、ナフト(1, 2-d)セレナゾール、5-エチルナフト(1, 2-d)セレナゾール、5-t-ブチルナフト(1, 2-d)セレナゾール、5-フェニルナフト(1, 2-d)セレナゾール、5-メトキシナフト(1, 2-d)セレナゾール、5-エトキシナフト(1, 2-d)セレナゾール、5-クロロナフト(1, 2-d)セレナゾール、7-エチルナフト(1, 2-d)セレナゾール、7-t-ブチルナフト(2, 1-d)セレナゾール、8-エチルナフト(2, 1-d)セレナゾール、7-フェニルナフト(2, 1-d)セレナゾール、7-クロロナフト(2, 1-d)セレナゾールなど)、セレナゾール系列の核(例えばセレナゾール、5-メチルセレナゾール、6-メチルセレナゾール、5-ブロモセレナゾール、5-フェニルセレナゾール、5-メトキシセレナゾール、6-メトキシセレナゾール、4'-メトキシ-5-フェニルセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、6-メトキシベンゾセレナゾール、5, 6-ジメチルセレナゾール、5-t-ブチルセレナゾール、5-ブロモセレナゾール、5-フェニルセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、6-メトキシベンゾセレナゾール、5, 6-ジメチルセレナゾール、5-キノリン系列の核(例えばキノリン、6-メチ

トキシナフト(1, 2-d)オキサゾール、5-クロロナフト(1, 2-d)オキサゾール、8-エチルナフト(2, 1-d)オキサゾール、7-エチルナフト(2, 1-d)オキサゾール、8-t-ブチルナフト(2, 1-d)オキサゾール、7-t-ブチルナフト(2, 1-d)オキサゾール、8-メトキシナフト(2, 1-d)オキサゾール、8-メトキシナフト(2, 1-d)オキサゾール、8-フェニルナフト(2, 1-d)オキサゾール、7-フェニルナフト(2, 1-d)オキサゾール、8-クロロナフト(2, 1-d)オキサゾール、7-クロロナフト(2, 1-d)オキサゾールなど)、ベンゾセレナゾール系列の核(例えばベンゾセレナゾール、5-メチルベンゾセレナゾール、6-メチルベンゾセレナゾール、5, 6-ジメチルベンゾセレナゾール、5-t-ブチルベンゾセレナゾール、5-ブロモベンゾセレナゾール、5-フェニルベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、6-メトキシベンゾセレナゾール、5, 6-ジメトキシベンゾセレナゾール、5-キノリン系列の核(例えばキノリン、6-メチ

キノリン、6-フェニルキノリン、6-クロロキノリン、6-メトキシキノリン、6-エトキシキノリン、6-ヒドロキシキノリンなど)、4-キノリン系列の核(例えばキノリン、6-メトキシキノリン、7-メチルキノリン、7-フェニルキノリン、8-メチルキノリンなど)、1-イソキノリン系列の核(例えばイソキノリン、3, 4-ジヒドロイソキノリンなど)、3-イソキノリン系列の核(例えばイソキノリン)、3, 3-ジアルキルインドレニン系列の核(例えば3, 3-ジメチルインドレニン、3, 3-ジメチル-5-クロロインドレニン、3, 3, 5-トリメチルインドレニン、3, 3, 7-トリメチルインドレニン、3, 3-ジメチル-5-フェニルインドレニン、3, 3-ジメチル-ベンゾ(e)インドレニン、3, 3-ジメチル-ジベンゾ(e, g)インドレニンなど)、ビリジン系列の核(例えばビリジン、5-メチルビリジン、5-フェニルビリジン、5-クロロビリジンなど)、ベンゾイミダゾール系列の核(例えば1-エチル-5-6-ジクロロベンゾイミダゾール、1-エチル-5-ク

ロロベンゾイミダゾール、1-エチル-5, 6-ジプロモベンゾイミダゾール、1-エチル-5-フェニルベンゾイミダゾール、1-エチル-5-シアノベンゾイミダゾール、1-エチル-5'-エチル)5-フェニルベンゾイミダゾール、1-エチル-5-アセチルベンゾイミダゾール、1-エチル-5-エトキシカルボニルベンゾイミダゾール、1-エチル-ベンゾ(e)ベンゾイミダゾール、1-エチル-ベンゾ(g)ベンゾイミダゾール、1-エチル-ジベンゾ(e, g)ベンゾイミダゾールなど)を完成するに必要な非金属原子を表し、R⁴は、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナヌスレニル基、ビレニル基。(これらは、水酸基、シアノ基、ハロゲン原子、C₁～C₆の直鎖上または分岐状のアルキル基、C₁～C₆のアルキルオキシ基、C₁～C₆のアルキルカルボニルオキシ基、C₁～C₆のアルケニルカルボニルオキシ基、C₁～C₆のシクロアルキルカルボニルオキシ基、C₁～C₆のシクロアルキル基、C₁～C₆のジアルキラミノ基、ジフェニラミノ基、オキサツリル基、またはチアゾ

リル基により置換されていてもよく、さらにはシアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、もしくはC₁～C₆の直鎖状または分岐状のアルキル基により置換されていてもよいフェニル基、フェノキシ基、ナフチル基、ナフチルオキシ基、アントリル基またはアントリルオキシ基により置換されていてもよい。)を表す。)

高分子重合体としては電子輸送性化合物として用いることのできる低分子化合物を主張あるいは側鎖に含む高分子重合体を用いることができる。

電子輸送性化合物の使用量は、発光剤1重量部に対し0.01から1000重量部が好ましい。

そして、いずれの場合でも発光層の厚さは50Å以上1μm以下が望ましい。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、正孔注入輸送層と発光層の必須構成成分以外に、さらに正孔阻止層、電子注入層を設けててもよい。また上記必須構成成分は以下に述べる機能を有する層としての役割も兼ね備えていてもよい。

正孔阻止層は、発光層と陰極の間あるいは発光

層と電子注入層の間に設けるが、正孔阻止層を設けない場合には発光に寄与せず発光層内に通過してゆく正孔を発光層内にとじ込め、発光に寄与させることができることになり高い発光効率を得るために設ける層であり、電子注入層は、発光層と陰極の間あるいは正孔阻止層と陰極の間に設けるが、陰極からの電子の注入を容易にするために設ける層である。これらの層には、任意の電子輸送性化合物を用いることができるが、正孔阻止層あるいは電子注入層に用いる化合物の第一酸化電位が発光層あるいは正孔阻止層に用いる物質の第一酸化電位よりも0.1V以上大きいとき特にその効果が顕著である。正孔阻止層あるいは電子注入層に用いられる電子輸送性化合物としては、有機、無機、金属錯体などの任意の電子輸送性化合物を用いることができ、電子輸送性化合物単体あるいはこれらを高分子結合剤中に溶解、分解させた形で用いられ、好ましいものとして、上記に示した、発光層に用いることのできる電子輸送性化合物を用いることができる。さらには以下のよう無機化合物

も用いることができる。CdS, CdSe, CdTe, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe(n型), n型の単結晶シリコンあるいはアモルファスシリコンなどである。

正孔阻止層、電子注入層は電子輸送性化合物を蒸着や電解反応などにより形成してもよいし、必要に応じて高分子接着剤を用いてあるいは用いずに塗布で形成してもよい。接着剤としては正孔注入輸送層や発光層に用いられる接着剤と同様の樹脂の中から選択することができる。接着剤の使用量は特に制限はないが電子伝導性化合物1重量部に対し100重量部以下が好ましい。正孔阻止層、電子注入層は必ずしも1層である必要はなく必要であれば2層以上に積層してもよいが、その厚さは50nm以上1μm以下が好ましい。

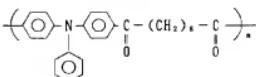
[実施例]

以下実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

実施例1

ITOガラス (HOYA製) を、アセトン中で超音波洗浄し風乾したのち、紫外線洗浄装置 (センエ

ンジニアリング㈱製 PL-10-110) で5分間洗浄した。このITOガラス上に、



1重量部を1, 2-ジクロロエタン100重量部に溶解した溶液をスピンドルコート法で塗布し300nmの厚さの正孔注入輸送層を形成した。次いでこの上に1, 3-ジフェニルイソベンゾフラン85重量部、ポリスチレン15重量部を含むトルエン溶液からスピンドルコート法により、800nmの厚さの発光層を形成した。次いでそのうえに陰電極として金属マグネシウムをシャドーマスクを介して0.1mmの面積に蒸着し、素子の面積を規定した。このようにして作製した素子にITOガラスを陽極として直流電圧を印加すると緑色光を発した。その輝度は13V, 25mA/cm²において80cd/cm²であった。

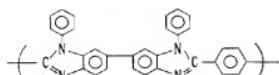
実施例2

実施例1と同様に処理したITOガラス上に、2, 6-ジメトキシ-9, 10-ジヒドロキシアントラセン

とデカンジカルボン酸クロリドから得られたポリエステル1重量部を1, 2, 3-トリクロルプロパン100重量部に溶解した液からキャスティング法により、600nmの厚さの正孔注入輸送層を形成した。この上に4, 4'-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン85重量部、ポリカーボネート-2(三菱ガス化学㈱製)15重量部を含むトルエン溶液から浸漬塗工により700nmの発光層を形成した。陰極として金属マグネシウムを実施例1と同様にして設けた。この素子は、20V, 35mA/cm²の駆動条件で、130cd/cm²の輝度で緑色の発光を示した。

実施例3

正孔注入輸送層として



を1, 2-ジクロロエタン溶液からスピンドルコート法により300nmの厚さに設け、この上に2-(4'-t-

ブチルフェニル)-5-(4'-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール70重量部、炭化水素樹脂(ハイレットHR-R100X、三井石油化学㈱製)30重量部を含むトルエン溶液から浸漬塗工により700nmの厚さに発光層を設けた以外は、実施例1と同様にして素子を作製した。この素子は15V, 22mA/cm²のとき80cd/cm²の輝度で青色の発光を示した。

実施例4

N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン65重量部、ポリカーボネート-2(三菱ガス化学㈱製)35重量部を含むトルエン溶液からの浸漬塗工により300nmの厚さに正孔注入輸送層を設けた。この上にアクリジンレッド90重量部、エチルセルロース10重量部を含む水-エタノール溶液からの浸漬塗工により800nmの厚さに発光層を設けた以外は実施例1と同様に素子を作製した。

この素子は、20V, 17mA/cm²において65cd/cm²の輝度で赤色の発光を示した。

実施例 5

正孔注入輸送層として α -(4-メトキシフェニル)-4-N, N-ジフェニルアミノ-(4'-メトキシ)スチルベン50重量部、ポリ(N-ビニルカルバゾール)50重量部からなる正孔注入輸送層を1, 2-ジクロルエタン溶液から400Åの厚さに設けた。このうえに、1, 4-ビス(2-(4-メチル-5-フェニルオキサブリル))ベンゼン65重量部、石油樹脂(クイントン1325; 日本ゼオン㈱製)35重量部からなる発光層をトルエン溶液から600Åの厚さに設けた以外は実施例1と同様にして素子を作製した。

この素子は、21V, 20mA/cm²に於て輝度が150cd/cm²で480nm 青色の発光を示した。

実施例 6

正孔注入輸送層としてパラジエチルアミノベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン50重量部、ポリメチルメタクリレート50重量部からなる膜をトルエン溶液から300Åの厚さになるよう設けた。この上に、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン70重量部、ポリアミド樹脂(CM-8000; 東レ㈱製)

30重量部よりなる発光層をメタノール溶液から800Åの厚さになるよう設けた以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子は、14V, 15mA/cm²の駆動条件で180cd/m²の輝度で青色光を発した。

実施例 7

1, 1-ジ(エトキシフェニル)-N, N'-(4, 4'-ジメトキシフェニル)エナミン50重量部、ステレン化アルキッド樹脂(ステレゾール; 大日本インキ㈱製)50重量部からなる膜をトルエン溶液から浸漬塗工により400Åの厚さに設けた後100°Cで30分加熱し硬化させ、正孔注入輸送層とした。この上に、ポリ(1-ビニルビレン)をトルエン溶液から800Åの厚さに設け発光層とした以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子は、13V, 20mA/cm²に於て輝度が130cd/m²で青色の発光を示した。

実施例 8

1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)-2-ピラゾリン50重

量部を含む酢酸エチル溶液に、ニ液型ポリウレタン樹脂としてポリボンドAY651A、43重量部、ポリボンドAY651C、7重量部(三洋化成㈱製)を加え、スピンドルコート法により300Åの厚さに塗布し、一夜室温に放置し硬化させ正孔注入輸送層とした。この上に発光層としてベリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ビスイソブチリミド50重量部、ポリメチルメタクリレート50重量部よりなる発光層を800Åの厚さに設けた以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子は、12V, 15mA/cm²の駆動条件で70cd/m²の輝度でオレンジ色の発光を示した。

実施例 9

2, 5-ジ(4, 4'-ジエチルアミノ)フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール50重量部、ステレン化アルキッド樹脂(ステレゾール; 大日本インキ㈱製)50重量部からなる膜をトルエン溶液からの浸漬塗工により300Åの厚さに設けた後100°Cで30分加熱し硬化させ、正孔注入輸送層とした。この上に、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼ

ン80重量部、アルコール可溶性ポリアミド樹脂(CM-8000、東レ㈱製)20重量部からなる発光層を800Åの厚さで設けた以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子は、17V, 18mA/cm²に於て輝度が190cd/m²で青色の発光を示した。

実施例 10

実施例9の正孔注入輸送層、発光層の上に正孔阻止層としてトリス(5, 7-ジクロル-8-ヒドロキシキノリノ)アルミニウム50重量部、ポリカーボネット-2樹脂50重量部からなる膜を設けた以外は実施例1と同様に素子を作製した。この素子は、14V, 12mA/cm²に於て190cd/m²の輝度で青色の発光を示した。

実施例 11

実施例1と同様に処理したITOガラス上にポリ(N-ビニルカルバゾール)(BASF社製、UVICAN、M-170)0.5重量部を1, 2-ジクロルエタン99.5重量部に溶解した液を用いて浸漬塗工法により300Åの厚さに正孔注入輸送層を形成した。次いでこの上に発光剤として3-(2'-ベンズイミダゾリル)

-7-N, N-ジエチルアミノクマリン (クマリン-7、株日本感光色素研究所製) 1 重量部、高分子接着剤としてバイロン 200 (東洋紡績製) 1000 重量部を含む酢酸エチル溶液から浸漬塗工法により 600 Å の厚さの発光層を形成した以外は、実施例 1 と同様にして素子を作製した。この素子は 15V, 5mA/cm²において 50cd/m² の緑色発光を示した。

実施例 12~15

電子輸送性化合物として 2-(4'-t-ブチルフェニル)-5-(4'-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール (ブチル-PBD) (株同仁化学研究所製)、高分子接着剤としてバイロン 200 (東洋紡績製)、発光剤として 3-(2'-ベンゾイミダゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン (クマリン-7、株日本感光色素研究所製) を用い、第 1 表に示す重量比で酢酸エチル溶液から浸漬塗工法により 600 Å の厚さの発光層を形成した以外は実施例 11 と同様にして素子を作製した。その結果を第 1 表に示す。

第 1 表		発光特性			
	発光層形成物重量比 (%)	クマリン-7	バイロン 200	ブチル-PBD	最高輝度 (cd/m ²)
実施例 12	0.5	99.5	0	71	16
実施例 13	0.5	99.495	0.005	80	15
実施例 14	0.5	74.5	25	180	12
実施例 15	0.5	49.5	50	268	11

以上のように、発光層への電子輸送性化合物の混合により最高輝度が向上し、駆動電圧 (同一輝度で発光させるのに要する電圧) が低減される。

実施例 16~20

発光層としてクマリン-7 を 0.5 重量部、バイロン 200 を 74.5 重量部、下記電子輸送性化合物を 25 重量部含ませる以外は実施例 11 と同様にして素子を作製した。その結果を第 2 表に示す。

電子輸送性化合物

- ① 2, 5-ジフェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール
- ② 2, 5-ビス (1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール
- ③ 2, 5-ビス (3-メトキシフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール
- ④ 2, 5-ビス (2-フルオロフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール
- ⑤ 2, 5-ビス (4-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール

	電子輸送性化合物	最高輝度 (cd/m ²)	駆動電圧 (輝度 10cd/m ²) (V)
実施例 16	①	129	11
実施例 17	②	236	11
実施例 18	③	142	11
実施例 19	④	93	10
実施例 20	⑤	196	10
実施例 12	無し	71	16

以上のように、発光層への電子輸送性化合物の混合により最高輝度が向上し、駆動電圧が低減される。

実施例 21~24

発光層としてクマリン-7 を 0.5 重量部、バイロン 200 を 50 重量部、下記電子輸送性化合物を 49.5 重量部含ませる以外は実施例 11 と同様にして素子を作製した。その結果を第 3 表に示す。

電子輸送性化合物

- ① 2, 5-ジフェニル-1, 3, 4-オキサゾール
- ② 2-(1-ナフチル)-5-フェニル-1, 3, 4-オキサゾール
- ③ 2, 4-ジフェニル-1, 3, 4-オキサゾール

④ 2-(3-メトキシフェニル)-5-フェニル-1, 3, 4-オキサンゴール

第3表

電子輸送化合物	最高輝度 (cd/m ²)	駆動電圧 (輝度100cd/m ²) (V)
実施例21	105	13
実施例22	121	15
実施例23	101	13
実施例24	118	13
実施例12	71	16
無し		

実施例 25～29

発光層として下記発光剤1重量部、下記電子輸送性化合物49重量部、高分子接着剤としてバイロン200、50重量部を下記組み合わせて含ませる以外は実施例11と同様にして素子を作製した。その結果を第4表に示す。

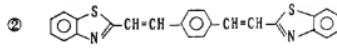
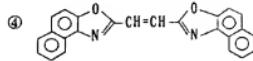
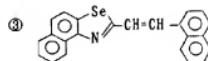
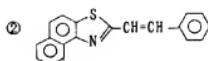
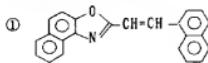
第六輯

- ①ペリレン
- ②ローダミン6Gテトラフルオロボレート
- ③2-(p-ジメチルアミノスチリル)ナフト[1,2-d]チアゾール
- ④4-ジシアノメチレン-6-(p-ジメチルアミノスチ

リル-2-メチル-4H-ピラン

⑤ 3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン (クマリン-6)

電子輸送性化合物



〔発明の効果〕

本発明の、陽極と陰極の間に2層以上の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光効率が良好で十分な輝度が得られ、該有機層が有機層形成成分を溶媒に溶解もしくは分散せしめた溶液から塗布、乾燥によって形成されるので製造容易で、かつ安価な有機エレクトロルミネッセンス素子である。

さらに、発光層に電子輸送性化合物を含ませた有機エレクトロルミネッセンス素子は、低電圧で高輝度発光を示す。

このように、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は低電圧で十分な輝度が得られ、かつ安価で製造が簡単なことから通常の発光素子が用いられる分野に非常に有用である。

表
4

序号	实施例	发光材料		发光效率		发光色
		①	②	③	④	
25	实施例25	发光材料	电子输出活性化合物	驱动电压(V)	驱动电流(mA/d)	光色
26	实施例26	①	②	12	7	青
27	实施例27	②	③	11	5	绿
28	实施例28	③	④	14	8	绿
29	实施例29	④	⑤	15	9	黄
30	实施例30	⑤	⑥	17	14	赤

特許出願人 旭化成工業株式会社
代理人 壱 田 一 雄